RECOFFIPTO 30 DEC 2004

10/521060 PCT/JP 2004/004811 01. 4. 2004

日本国特許庁 JAPAN PATENT OFFICE

REC'D 2 2 APR 2004
WIPO PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 Date of Application: 2003年 5月 8日

出 願 番 号 Application Number:

特願2003-129829

[ST. 10/C]:

[JP2003-129829]

出 願 人 Applicant(s):

住友電気工業株式会社

PRIORITY DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

特許庁長官 Commissioner, Japan Patent Office 2004年 2月 5日





【書類名】

特許願

【整理番号】

1030535

【提出日】

平成15年 5月 8日

【あて先】

特許庁長官殿

【国際特許分類】

H01L 21/20

H01L 33/00

H01S 5/323

【発明者】

【住所又は居所】

兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友電気工業株式

会社 伊丹製作所内

【氏名】

中畑 成二

【発明者】

【住所又は居所】

兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友電気工業株式

会社 伊丹製作所内

【氏名】

上松 康二

【発明者】

【住所又は居所】

兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友電気工業株式

会社 伊丹製作所内

【氏名】

弘田 龍

【特許出願人】

【識別番号】

000002130

【住所又は居所】

大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号

【氏名又は名称】

住友電気工業株式会社

【代理人】

【識別番号】

100064746

【弁理士】

【氏名又は名称】 深見 久郎



【選任した代理人】

【識別番号】 100085132

【弁理士】

【氏名又は名称】 森田 俊雄

【選任した代理人】

【識別番号】 100083703

【弁理士】

【氏名又は名称】 仲村 義平

【選任した代理人】

【識別番号】 100096781

【弁理士】

【氏名又は名称】 堀井 豊

【選任した代理人】

【識別番号】 100098316

【弁理士】

【氏名又は名称】 野田 久登

【選任した代理人】

【識別番号】 100109162

【弁理士】

【氏名又は名称】 酒井 將行

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 008693

【納付金額】

21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】

明細書 1

【物件名】

図面 1

要

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9908053

【プルーフの要否】



【書類名】 明細書

【発明の名称】 III-V族化合物結晶およびその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板上に金属膜を堆積する工程と、前記金属膜をパターニングする化合物の存在雰囲気下で熱処理する工程と、前記熱処理後の金属膜上にII-V族化合物結晶を成長させる工程とを備えることを特徴とするIII-V族化合物結晶の製造方法。

【請求項2】 基板上に金属膜を堆積する工程と、前記金属膜をパターニングする化合物の存在雰囲気下で熱処理する工程と、前記熱処理後の金属膜上にIII-V族化合物バッファ膜を成長させる工程と、前記III-V族化合物バッファ膜上にIII-V族化合物結晶を成長させる工程とを備えることを特徴とするIII-V族化合物結晶の製造方法。

【請求項3】 金属膜をパターニングする化合物の存在雰囲気下で熱処理することにより金属膜に形成される穴または溝の平均幅が2nm~5000nmであり、基板全面積に対する穴または溝の領域面積の百分率である開口率が5%~80%である請求項1または請求項2に記載のIII-V族化合物結晶の製造方法。

【請求項4】 基板が、シリコン、サファイア、SiC、 ZrB_2 または II-V族化合物である請求項1~請求項3のいずれかに記載のIII-V族化合物結晶の製造方法。

【請求項5】 金属膜が、チタンまたはバナジウムを含有する請求項1~請求項4のいずれかに記載のIII-V族化合物結晶の製造方法。

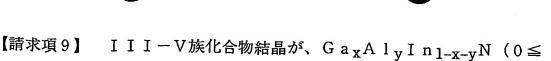
【請求項6】 金属膜の厚さを10nm~1000nmとする請求項1~請求項5のいずれかに記載のIII-V族化合物結晶の製造方法。

【請求項7】 熱処理は、800℃~1200℃で0.5分間~20分間行なうことを特徴とする請求項1~請求項6のいずれかに記載のIII~V族化合物結晶の製造方法。

【請求項8】 請求項1~請求項7のいずれかに記載のIII-V族化合物 結晶の製造方法により製造されたIII-V族化合物結晶。

 $x \le 1$ 、 $0 \le y \le 1$) である請求項8に記載のIII-V族化合物結晶。





【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】

本発明は、III-V族化合物結晶およびその製造方法に関し、特に、種々の基板を用いてもクラックを発生することなく良好なIII-V族化合物結晶を製造する方法に関する。

[0002]

【従来の技術】

GaN結晶などのIII-V族化合物結晶を、結晶材料と異種の基板であるサファイア基板、シリコン(Si)基板などの上に成長させると、結晶の格子定数、熱膨張率などの違いにより結晶と基板の間に応力が発生し、反りやクラックが発生し、良好なIII-V族化合物結晶を得ることができない。

[0003]

そこで、サファイア基板の上に酸化シリコン(SiO2など)膜を堆積させてフォトリングラフィ法などにより酸化シリコン膜をパターニングした後、III - V族化合物結晶を成長させることにより、結晶と基板との間の応力を緩和する方法が行なわれている。しかし、かかる方法では、酸化シリコン膜のパターニングが必要で、製造コストが高いという問題があった。

[0004]

また、サファイア基板などの上にMOCVD(Metal Organic Chemical Vapor Deposition:有機金属化学気相成長)法によってGaN層を成長させ、その上に金属膜を堆積させた後、熱処理を行ない、前記GaN層に空隙部を形成させた後、GaN結晶を成長させる方法が提案されている(たとえば、特許文献1参照。)。しかし、かかる方法では、MOCDV法によるGaN層の成長が必須であり、製造コストが極めて高いという問題があった。

[0005]

さらに、サファイア基板などの上に金属膜を堆積させた後に、GaN結晶を成





長させる方法が提案されている(たとえば、特許文献2参照。)。しかし、かかる方法では、GaN結晶と格子定数が異なる金属膜の上にGaN結晶を成長させているために、得られるGaN結晶の特性が低下するという問題があった。

[0006]

【特許文献1】

特開2002-343728号公報

[0007]

【特許文献2】

特開2002-284600号公報

[0008]

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記問題点を解決するため、簡便でコストの低い製造方法により得られる良質なIII-V族化合物結晶およびその製造方法を提供することを目的とする。

[0009]

【課題を解決するための手段】

上記目的を達成するため、本発明にかかるIII-V族化合物の製造方法は、基板上に金属膜を堆積する工程と、前記金属膜をパターニングする化合物の存在雰囲気下で熱処理する工程と、前記熱処理後の金属膜上にIII-V族化合物結晶を成長させる工程とを備えることを特徴とする。さらに、上記熱処理工程の後に、前記熱処理後の金属膜上にIII-V族化合物バッファ膜を成長させる工程と、前記III-V族化合物バッファ膜上にIII-V族化合物結晶を成長させる工程とを備えることを特徴とすることができる。

[0010]

【発明の実施の形態】

(実施形態1)

本発明にかかるIII-V族化合物結晶の一の製造方法は、図1を参照して、図1 (a) に示すように基板1上に金属膜2を堆積する工程と、図1 (b) に示すように前記金属膜2をパターニングする化合物の存在雰囲気下で熱処理する工



程と、図1 (c) に示すように前記熱処理後の金属膜2上にIII-V族化合物 結晶4を成長させる工程とを備えることを特徴とする。

[0011]

すなわち、図1および図3を参照して、本発明にかかるIII-V族化合物結晶の一の製造方法は、以下の工程により行なわれる。まず、図1(a)に示すように、基板1上に、蒸着法またはスパッタ法などの方法を用いて金属膜2を堆積する。次に、金属膜2をパタニーングする化合物の存在雰囲気下で熱処理することにより、図1(b)に示すように金属膜2が不定形にパターニングされて、図3(a)または図3(b)に示すような虫食い状の穴または溝12が形成され、穴または溝12の底部には基板1が露出する。次いで、図1(c)に示すように、前記熱処理後の虫食い状の穴または溝12が形成された金属膜2上に、たとえばHVPE(Hydride Vapor Phase Epitaxy:ハイドライド気相エピタキシャル成長)法などを用いてIII-V族化合物結晶4を成長させる。

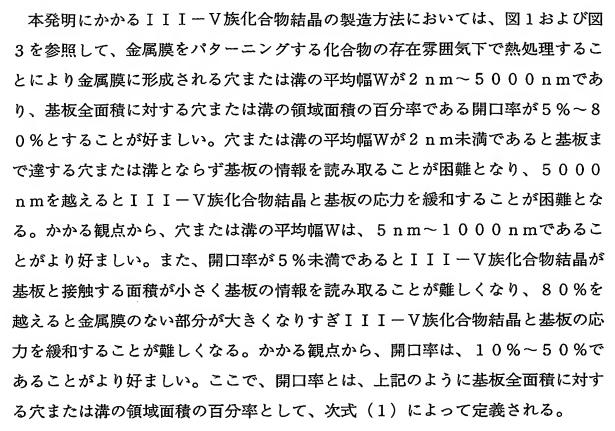
[0012]

ここで、図3(a)および図3(b)は、いずれも金属膜2をパターニングする化合物の存在雰囲気下で熱処理することにより金属膜2に形成される虫食い状の穴または溝の代表的な形態を模式的に示したものである。なお、穴または溝が少ない場合には図3(a)の形態が多く、穴または溝が多くなるにつれて図3(b)の形態をとる傾向がある。

[0013]

かかる製造方法によると、図1を参照して、III-V族化合物結晶4は、基板1の結晶の格子定数などの情報を拾うことができるので、良好なIII-V族化合物結晶4が成長する。また、金属膜に虫食い状の穴または溝12のパターンが形成されることにより、III-V族化合物結晶4と金属膜2の間の応力が緩和され、III-V族化合物結晶4にクラックは発生しなくなる。また、III-V族化合物結晶は、高コストであるMOCVD法ではなく、上記HVPE法などのVPE(Vapor Phase Epitaxy:気相エピタキシャル成長)法により製造できるため、製造コストも低減できる。

[0014]



[0015]

開口率(%)=(穴または溝の領域面積)/(基板全面積)×100 (1) ここで、基板は、本発明の目的に反さない限り、成長させるIII-V族化合物結晶と同種、異種とを問わず広く用いることができる。たとえば、シリコン、サファイア、SiC、 ZrB_2 またはIII-V族化合物が好ましい。前記列挙した化合物の結晶の格子定数は、III-V族化合物結晶の格子定数に近く、良質な結晶を得やすい。なお、基板とするIII-V化合物とその上に成長させるIII-V族化合物結晶とは、同一の化合物でなくともよい。

[0016]

また、金属膜は、特に制限はないが、パターニングを行ないやすいという観点から、チタン(Ti)またはバナジウム(V)を含有するものが好ましい。好ましいものとしてTi、Ti-Al、VまたはV-Alなどの金属または合金が挙げられる。

[0017]

金属膜の厚さは、特に制限はないが、10nm~1000nmとすることが好



ましい。10nm未満であるとパターニングの際に金属膜を残すことが難しくなり、1000nmを越えるとパターニングの際に基板を露出させることが難しくなる。かかる観点から、金属膜の厚さは、30nm~500nmであることがより好ましい。

[0018]

金属膜をパターニングする化合物とは、この化合物の存在雰囲気下に金属膜を熱処理すると、金属膜に虫食い状の穴または溝を不定形にパターニングする化合物をいい、アンモニア($N\,H_3$)、窒素(N_2)などが好ましいものとして挙げられる。

[0019]

金属膜をパターニングする化合物の存在雰囲気下で熱処理する際の熱処理条件は、800 \mathbb{C} ~1200 \mathbb{C} \mathbb{C} 0. 5 \mathbb{C} 1 \mathbb{C} 0 \mathbb{C} 0. 5 \mathbb{C} 1 \mathbb{C} 0 \mathbb{C} 1 \mathbb{C} 0 \mathbb{C} 0. \mathbb{C} 0 \mathbb{C} 0 \mathbb{C} 0 \mathbb{C} 0 \mathbb{C} 0 \mathbb{C} 1 \mathbb{C} 0 \mathbb{C} 2 \mathbb{C} 0 \mathbb{C} 2 \mathbb{C} 0 \mathbb{C} 2 \mathbb{C} 2 \mathbb{C} 3 \mathbb{C} 4 \mathbb{C} 5 \mathbb{C} 5

[0020]

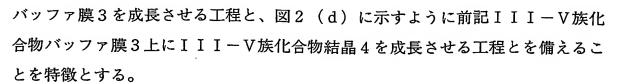
上記の簡便でコストの低い製造方法により、良質なIII-V族化合物結晶が得られる。また、上記においてIII-V族化合物結晶が $Ga_xAl_yIn_{1-x-y}N$ (0 $\leq x \leq 1$ 、0 $\leq y \leq 1$) である場合には、これらの結晶については、現在のところ他に特に有用な製造方法がないことから、極めて有用な製造方法となる。

[0021]

(実施形態2)

本発明にかかる I I I - V族化合物結晶の別の製造方法は、図2を参照して、図2 (a) に示すように基板 1 上に金属膜 2 を堆積する工程と、図2 (b) に示すように前記金属膜 2 をパターニングする化合物の存在雰囲気下で熱処理する工程と、図2 (c) に示すように前記熱処理後の金属膜 2 上に I I I - V族化合物





[0022]

すなわち、図2および図3を参照して、本発明にかかるIII-V族化合物結晶の別の製造方法は、以下の工程により行なわれる。まず、図2(a)に示すように、基板1上に、蒸着法またはスパッタ法などの方法を用いて金属膜2を堆積する。次に、金属膜2をパタニーングする化合物の存在雰囲気下で熱処理することにより、図2(b)に示すように金属膜2が不定形にパターニングされて、図3(a)または図3(b)に示すような虫食い状の穴または溝12が形成され、穴または溝12の底部には基板1が露出する。

[0023]

次いで、図2(c)に示すように、前記熱処理後の虫食い状の穴または溝12が形成された金属膜2上に、たとえばHVPE法などを用いてIII-V族化合物バッファ膜3を成長させる。ここで、III-V族化合物バッファ膜3とは、結晶を成長させる場合に比べて低温で成長させたIII-V族化合物のアモルファス膜をいう。また、バッファ膜を形成するIII-V族化合物と、結晶を形成するIII-V族化合物とは、必ずしも同一の化学組成でなくともよいが、同一の化学組成を有することが、成長させる結晶の質を向上させる観点から好ましい。次いで、図2(d)に示すように、III-V族化合物バッファ膜3上に、たとえばHVPE法などを用いてIII-V族化合物結晶4を成長させる。

[0024]

上記実施形態2においては、虫食い状の穴または溝が形成された金属膜2上に形成されることによって、後にIII-V族化合物バッファ膜3上に形成されるIII-V族化合物結晶4と基板1の間の応力をより緩和することができる。また、III-V族化合物結晶4の成長の際には、基板1ではなく、III-V族化合物のアモルファス膜の情報を拾うため、不要な結晶情報が入らずより良質なIII-V族化合物結晶が得られる。

[0025]





さらに、上記実施形態1および実施形態2について、具体的な実施例に基づいて説明する。

[0026]

(実施例1)

実施形態1に基づいて、図1を参照して、図1 (a)に示すように、基板1としてサファイア基板を用い、基板1上に蒸着法により金属膜2として金属Ti膜を30nm堆積した。次に、図1 (b)に示すように、金属膜2をNH3雰囲気中1000℃で0.5分間熱処理した。降温後、SEM (Scanning Electron Microscope:走査型電子顕微鏡)で金属膜2の表面を観察すると、図3 (a)に示すような虫食い状の穴または溝が見られ、穴または溝の平均幅Wは8nm、開口率は12%であった。さらに、図1 (c)に示すように、原料にGaおよびNH3を用いたHVPE法により、1000℃で5時間かけてIIIーV族化合物結晶4を成長させたところクラックのない結晶が得られた。得られた結晶は、XRD測定によりGaN結晶であり、XRDにおけるFWHM (Full Width Half Maximum;半値幅)は120arsecの良好な結晶であることがわかった。結果を表1に示す。

[0027]

(実施例2~実施例12)

表1に示す試験条件において、実施例1と同様の手順でIII-V族化合物結晶を成長させた。結果を表1にまとめた。

[0028]



【表1】

[_		_	_		-				-					_							,				
事饰例	人 15 17	3 3	5	=		200	700		1100	3	2	087	38	Ga (70)	AI (30)		ž	1100	LC	, #	7114	u3 _{0.7}	A 10.3N	5	78
東施	() ()	#7.5/1		=		200	NEW PER	E 181	1000	0001	2	2	22	Al			Ę	1000	22	申	=	3	AIN	1	
実施例	10	472/7		>		200	2	2	1000	3	10	2	∞	Ga (80)	AI (10)	In (10)	Ę	1000	5	#	1 V	U40.8410.	1110. IN	150	3
実施	鱼9	Sic	3 =	>		200	Ā	£	1000	3 ~	۶	23	=	Ga			Ę	1100	2	#	†	Noo	Mail	138	2
実施例	00	GaN	T: /00/	(30)	(0)	300	¥	29 E	1000	2	26	3	18	Ga			Ę.	1000	5	無		Neg	dair	135	>>
実施例	7	ZrB	7:1	=		200	NH, (40)	H, (60)	1000	64.	33	3 8	7.7	Са	··		MH,	1000	25	兼		Neg	Mail	118	?
実施	多6	N W	Ţ	-		200	25	7	1200	9	006	3	S	Ga			NH³	1000	5	無		GaN		108	֡֟֝֟֓֓֓֓֓֓֟֟֓֓֓֓֓֓֓֓֓֓֟֜֓֓֓֓֓֡֓֓֡֡֓֓֓֡֓֡֡֡֓֡֡
実施	例5	Si	j=	-		200	Ę	•	1100	co	280	1	49	ga			NH3	1100	5	無		GaN		105	
東施	例4	47747	j	•		200	H,		1000	က	31	5	77	Ga			Ę	1000	5	無		GaN		110	
東施	203	GaAs	j=			200	NH³		1000	9	110	700	5	Ga			Ę	900	5	兼		GaN		103	
米海	92	#77-17	j			200	NH3		800	10	10	25	3	Ga			F.	1100	5	兼		GaN		120	
米地	<u>室</u>	#7717	II			90	F		1000	0.5	8	19	7 6	ga			E.	1000	വ	兼		GaN		120	
		基板種	種類		膜厚			(組成毛%)	温度(°C)	時間(min)	(mu) 罌瓣·	間口率(%)	() F		(格別なける)			温陵 (C)	審闘(hr)	クフック発生	結晶組成	(XRD 同定)	XRD FWEN	(arsec)	
		幽	俐	Щ	麒		蘇	则	畑		<<	三	ţ	20	無七	¥ 111	K]:	27	船雪	ਣ	8	(ar	

[0029]

(実施例13)

実施形態2に基づいて、図2を参照して、図2 (a)に示すように、基板1と



してサファイア基板を用い、基板1上に蒸着法により金属膜2として金属Ti膜を200mm堆積した。次に、図2(b)に示すように、金属膜2をNH3雰囲気中1000℃で3分間熱処理した。降温後、SEM(Scanning Electron Microscope:走査型電子顕微鏡)で金属膜2の表面を観察すると、図3(a)に示すような虫食い状の穴または溝が見られ、穴または溝の平均幅Wは31mm、開口率は22%であった。次に、図2(c)に示すように、原料にGaおよびNH3を用いたHVPE法により、500℃で0.5時間かけてIII-V族化合物バッファ膜3を成長させた。さらに、図2(d)に示すように、原料にGaおよびNH3を用いたHVPE法により、1000℃で5時間かけてIII-V族化合物結晶4を成長させたところクラックのない結晶が得られた。得られた結晶は、XRD測定によりGaN結晶であり、XRDにおけるFWHM(Full Width Half Maximum;半値幅)は80arsecの良好な結晶であることがわかった。結果を表2に示す。

[0030]

(実施例14~実施例20)

表2に示す試験条件において、実施例13と同様の手順でIII-V族化合物 結晶を成長させた。結果を表2にまとめた。

[0031]



【表 2】

		1					,		·
		実施	実施	実施	実施	実施例	実施	実施	実施例
-		例 13	例 14	例 15	例 16	17	例 18	例 19	20
基材		サファイア	Si	GaAs	AIN	GaN	SiC	サファイア	Si
金	種類	Ti	Ti	Ti	Ti	Ti (90)	V	Ti	Ti
属	(組成tu%)					Al (10)		İ	
膜	膜厚								
	(nm)	200	200	200	500	300	200	200	200
熱	雰囲気	NH ₃	NH₃	NH ₃	N ₂	NH ₃	NH ₃	NH ₃	NH ₃
処	(組成モル%)								
理	温度(℃)	1000	1100	1000	1200	1000	1000	1000	1100
	時間(min)	3	3	6	10	3	3	3	3
穴・	溝幅 (nm)	31	280	110	900	26	29	31	280
開口	率(%)	22	45	34	75	18 .	11	22	38
ハッ	原料 1	Ga	Ga	Al	Ga	Ga	Ga	Al	Ga (70)
77	(組成モル%)							Δ	AI (30)
膜	原料2	NH₃	NH ₃	NH₃	NH ₃	NH ₃	NH₃	NH ₃	NH ₃
成	温度(℃)	500	500	500	500	500	500	500	500
長	時間(hr)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0. 5
結	原料1	Ga	Ga	Ga	Ga	Ga	Ga	Al	Ga (70)
晶	(組成モル%)								AI (30)
成	原料2	NH ₃							
長	温度(℃)	1000	1100	1000	1000	1000	1000	1000	1100
	時間(hr)	5	5	5	5	5	5	5	5
クラック	発生	無	無	無	無	無	無	無	無
結晶	組成								Ga _{0.7}
(XRI	0 同定)	GaN	GaN	GaN	GaN	GaN	GaN	AIN	Alo. 3N
XRD F	-MHM .								
(arse	ec)	80	65	72	85	88	92	90	78

[0032]

表1および表2から明らかなように、いずれの実施例においてもクラックの発生のない良質のIII-V族化合物結晶が得られた。また、たとえば、実施例4と実施例13または実施例11と実施例19を対比すると、結晶のXRD回折におけるFWHMが、それぞれ110arsecから80arsec、115arsecから90arsecと減少し、III-V族化合物結晶の結晶成長の前にバッファ膜成長を行なうことにより、結晶の質がさらに向上していることがわか



る。

[0033]

今回開示された実施の形態および実施例はすべての点で例示であって制限的なものではないと考えられるべきである。本発明の範囲は、上記した説明でなくて特許請求の範囲によって示され、特許請求の範囲と均等の意味および範囲内のすべての変更が含まれることが意図される。

[0034]

【発明の効果】

上記のように、本発明によれば、基板上に金属膜を堆積する工程と、前記金属膜をパターニングする化合物の存在雰囲気下で熱処理する工程と、前記熱処理後の金属膜上にIII-V族化合物結晶を成長させる工程とを備えることにより、簡便でコストの低い製造法方法で、クラックを発生させることなく良質のIII-V族化合物結晶を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

- 【図1】 本発明にかかる I I I V族化合物結晶の一の製造方法を説明する図である。
- 【図2】 本発明にかかるIII-V族化合物結晶の別の製造方法を説明する図である。
- 【図3】 (a) は金属膜に形成される穴または溝の代表的な一の形態を示す模式図であり、(b) は金属膜に形成される穴または溝の代表的な別の形態を示す模式図である。

【符号の説明】

1 基板、2 金属膜、3 III-V族化合物バッファ膜、4 III-V族化合物結晶、1 2 穴または溝。

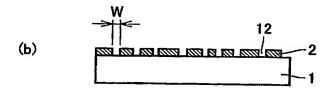


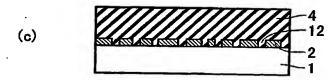
【書類名】

図面

【図1】

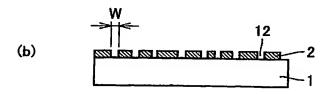


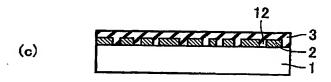


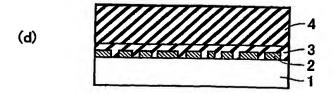


【図2】

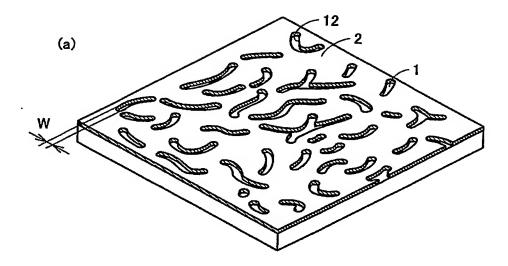


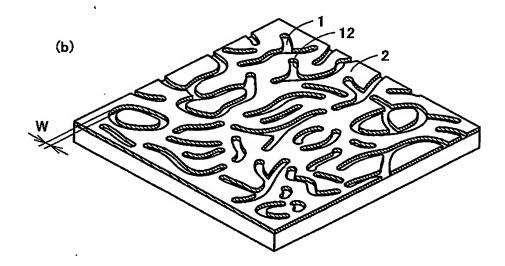












【書類名】

要約書

【要約】

【課題】 種々の基板を用いてもクラックを発生することなく良好なIII-V族化合物結晶が得られる簡便でコストの低いIII-V族化合物結晶の製造方法を提供する。

【解決手段】 基板1上に金属膜2を堆積する工程と、前記金属膜2をパターニングする化合物の存在雰囲気下で熱処理する工程と、前記熱処理後の金属膜2上にIIIーV族化合物結晶4を成長させる工程とを備えることを特徴とするIIIーV族化合物結晶の製造方法。また、上記熱処理工程の後に、前記熱処理後の金属膜上にIIIーV族化合物バッファ膜を成長させる工程と、前記IIIーV族化合物バッファ膜上にIIIーV族化合物結晶を成長させる工程とを備えることを特徴とするIIIーV族化合物結晶の製造方法。

【選択図】 図1



特願2003-129829

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000002130]

1. 変更年月日 [変更理由]

C

1990年 8月29日

新規登録

住 所 名

大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号

住友電気工業株式会社